

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/089496 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03614 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. April 2003 (08.04.2003) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 17 439.3 18. April 2002 (18.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINTERLING, Helmut [DE/DE]; Wittelsbachstr. 7, 67061 Ludwigshafen (DE). BENISCH, Christoph [DE/DE]; Windmühlstr. 21, 68165 Mannheim (DE). HAHN, Thilo [DE/DE]; Pielachtalstr. 14, 67071 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

53429
060202

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES

WO 03/089496 A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a polyamide by converting a mixture containing a monomer that comprises a nitrile group and at least one additional functional group that is capable of forming a carboxamide group, in addition to water in the presence of titanium dioxide, which acts as the catalyst. Said method is characterised in that the titanium dioxide has a BET surface area ranging between 5 and 35 m²/g, determined by means of a volumetric process according to a multipoint method, as per the German standard DIN 66 131.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von PolyamidenZusammenfassungVerfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunkt-methode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m²/g aufweist.

G

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunktmethode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m²/g aufweist.

15

Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6.6, stellen technisch bedeutsame Polymere dar.

Verfahren zur Herstellung durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator ist bekannt, beispielsweise aus WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224.

25

Dabei wird in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 darauf hingewiesen, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche von mehr als 40 m²/g, vorzugsweise mehr als 100 m²/g aufweisen solle, da bei einer kleiner gewählten BET-Oberfläche das Schüttvolumen höher gewählt werden müsse, um eine ausreichende Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Demgemäß werden in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beispielhaft Titandioxide mit BET-Oberflächen von 46, 50, 73 und 116 m²/g erwähnt.

35 Die in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 genannten Verfahren führen zwar zu Polymer mit an sich guten Eigenschaften; wünschenswert ist allerdings eine Verminderung des durch Auflösung des Katalysators bedingten Titandioxid-Gehalts des Polymers, auch wenn dieser Gehalt erheblich niedriger liegt als die Kontamination des Polymers bei der homogenen Katalyse. Je höher der Titandioxid-Gehalt des Polymers liegt, desto höher ist der Verlust an Katalysator pro Mengeneinheit an Polymer. Zur Erzielung einer längeren Katalysator-Standzeit ist eine Verringerung des Titandioxid-Gehalts des Polymers erwünscht.

45

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, daß die Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe 5 fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise, insbesondere ohne eine Reduzierung der Katalysatoraktivität gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, unter Vermeidung des genannten Nachteils er- 10 möglich.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und 15 Ppropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Carboxamid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhe- 20 xamethylenebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX®, 25 US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR®, US-A-3,671,542).

Erfindungsgemäß setzt man zur Herstellung des Polyamids eine Mischung ein, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und minde- 30 stens eine, wie 1, 2, 3, 4, 5, vorzugsweise 1, 2, 3, insbesondere 1, weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, enthält.

Als zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe 35 kommen vorteilhaft eine Carbonsäuregruppe oder eine funktionelle Gruppe, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Carbonsäure-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, wie Nitrilgruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, oder vorteilhaft eine Amingruppe 40 oder eine funktionelle Gruppe, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Amin-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, in Betracht. Weist das Monomer mehrere solcher zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktioneller Gruppen auf, so kann das Monomer mehrere gleiche 45 oder unterschiedliche solcher Gruppen tragen. Ebenso kann ein Monomer oder ein Gemisch mehrerer solcher Monomere eingesetzt wer-

den, die im Sinne der vorliegenden Erfindung gleichermaßen als Monomer beschrieben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester, Aminonitril oder deren Gemische einsetzen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt ein aliphatisches Monomer in Betracht. Dabei haben sich Monomere, bei denen die Nitrilgruppe und die wei-
tere, zur Bildung einer Carboxamid-Gruppe fähige funktionelle Gruppe alpha,omega-ständig sind, insbesondere ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alpha,omega-Dinitril, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamid, alpha,omega-Nitrilocarbonsäure, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureester, alpha,omega-Aminonitril oder deren Gemische, als besonders vorteilhaft erwiesen.

Unter den alpha,omega-Aminonitrilen sind solche mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter solche mit 4 bis 9 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Aminoalkylenarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen bevorzugt,
insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylenarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Aminonitril setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Aminoalkylenitrile ein, wobei der Alkylenrest (-CH₂-) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 5-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 6-Amino-1-cyanohexan, 7-Amino-1-cyanoheptan, 8-Amino-1-cyanooc-
tan, 9-Amino-1-cyanononan, insbesondere bevorzugt 6-Aminocapronitril.

6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 genannt sind.

Unter den alpha,omega-Dinitrilen sind solche mit 3 bis 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Alkylenarylendinitril mit 7 bis 12 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Alkylenarylendinitril sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Nitrilgruppen in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Dinitril setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Alkyleninitrile ein, wobei der Alkylenrest (-CH₂-) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 3 bis 8 C-Atome enthält, wie Propan-1,3-dinitril, Butan-1,4-dinitril 5 (Adipodinitril), Pentan-1,5-dinitril, 1,6-Hexan-1,6-dinitril, Heptan-1,7-dinitril, Octan-1,8-dinitril, insbesondere bevorzugt Adipodinitril.

Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäuren sind solche mit 3 bis 10 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylenrest, oder eine Nitriloalkylenarylcabonsäure mit 7 bis 12 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Carbonsäure- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Nitriloalkylen-15 rylencabonsäuren sind insbesondere solche bevorzugt, die die Carbonsäure- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Nitrilocarbonsäure setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Nitriloalkylenabonsäuren ein, wobei der Alkylenrest (-CH₂-) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 5-Nitrilo-1-pentancabonsäure (5-Cyanovaleriansäure), 6-Nitrilo-1-hexancabonsäure, 7-Nitrilo-1-heptancabonsäure, 8-Nitrilo-1-octancabonsäure, 25 9-Nitrilo-1-nonancabonsäure, insbesondere bevorzugt 5-Cyanovaleriansäure.

Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamiden sind solche mit 3 bis 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylen-30 rest, oder ein Nitriloalkylenarylcabonsäureamid mit 7 bis 12 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Carbonsäureamid- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Nitriloalkylenarylcabonsäureamiden sind insbesondere solche 35 bevorzugt, die die Carbonsäureamid- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamid setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Nitriloalkylenabonsäureamide ein, wobei der 40 Alkylenrest (-CH₂-) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 3 bis 8 C-Atome enthält, wie 5-Nitrilo-1-pentancabonsäureamid (5-Cyanovaleriansäureamid), 6-Nitrilo-1-hexancabonsäureamid, 7-Nitrilo-1-heptancabonsäureamid, 8-Nitrilo-1-octancabonsäureamid, 9-Nitrilo-1-nonancabonsäureamid, insbesondere 45 bevorzugt 5-Cyanovaleriansäureamid.

Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäureestern sind in der alpha,omega-Nitrilocarbonsäure-Komponente die bereits genannten Nitrilocarbonsäuren bevorzugt.

5 Als Alkoholkomponente des Esters sind C1-C4-Alkylester bevorzugt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl.

Bevorzugt kommen 5-Nitrilo-1-pentancarbonsäureester (5-Cyanovale-
10 riansäureester), 6-Nitrilo-1-hexancarbonsäureester,
7-Nitrilo-1-heptancarbonsäureester, 8-Nitrilo-1-octancarbonsä-
reester, 9-Nitrilo-1-nonancarbonsäureester, insbesondere bevor-
zugt 5-Cyanovaleriansäuremethylester, in Betracht.

15 Besonders bevorzugt können solche Monomere eingesetzt werden, die
zur Bildung von Polyamid 6, Polyamid 6.6 oder deren Copolymeren
geeignet sind, wie Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid,
5-Cyanovaleriansäure, Cyanovaleriansäure-C₁-C₄-alkylester,
6-Aminocapronitril oder deren Gemische, insbesondere Adipodi-
20 nitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, 6-Amino-
capronitril oder deren Gemische, insbesondere bevorzugt 6-Amino-
capronitril, Adipodinitril oder deren Gemische.

Setzt man als Monomer eine Verbindung ein, in denen das
25 Verhältnis der molaren Summe aus der einen Nitrilgruppe, und der
funktionellen Gruppen, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfah-
ren ein Carbonsäure-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carbo-
xamid-Gruppe freigesetzt werden kann einschließlich der Carbon-
säure-Gruppen selbst, zu der molaren Summe der Aminogruppen und
30 der funktionellen Gruppen, aus denen in dem erfindungsgemäßen
Verfahren ein Amino-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carbo-
xamid-Gruppe freigesetzt werden kann, außerhalb des Bereichs von
0,9:1 bis 1:0,9 liegt, wie beispielsweise im Falle von Adipodi-
nitril, 5-Cyanovaleriansäure, 5-Cyanovaleriansäureamid und 5-Cya-
35 novaleriansäurealkylester, in denen das Verhältnis der beiden mo-
laren Summen zueinander 2:0 beträgt, kommt vorteilhaft eine der-
artige Zugabe von solchen zur Bildung von Polyamiden geeigneten
Verbindungen in Betracht, daß das Verhältnis der molaren Summe
aus der einen Nitrilgruppe, und der funktionellen Gruppen, aus
40 denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Carbonsäure-Äqua-
lent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt
werden kann einschließlich der Carbonsäure-Gruppen selbst, zu der
molaren Summe der Aminogruppen und der funktionellen Gruppen, aus
denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Amino-Äquivalent im
45 Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden
kann, in den Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9 verschoben wird.

Im Falle eines Monomers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester oder deren Gemische kommt vorteilhaft die Zugabe eines mehrwertigen, wie zwei-, drei- oder vierwertigen, insbesondere zweiwertigen Amins (also eines Diamins), vorzugsweise im Falle eines Diamins in einem molaren Verhältnis von dem genannten Monomer zu Diamin in einem Molverhältnis im Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9, insbesondere 0,95:1 bis 1:0,95 in Betracht.

10 Als Diamine können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Diamine eingesetzt werden. Unter diesen sind die alpha,omega-Diamine bevorzugt, wobei unter letzteren solche mit 2 bis 12 C-Atomen, weiter solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Alkylenaryldiamin mit 8 bis 13 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und den beiden Aminogruppen eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Alkylenaryldiaminen sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Aminogruppen in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

20 20 Als alpha,omega-Diamin setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Alkyldiamine ein, wobei der Alkylenrest (-CH₂-) vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 2 bis 10 C-Atome enthält, wie 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 25 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin), 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminoctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, insbesondere bevorzugt Hexamethylen-diamin.

30 Weiter bevorzugt sind als alpha,omega-Diamine alpha,omega-Alkyldiamine, wobei der Alkylenrest vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 2 bis 10 C-Atome enthält, und mindestens ein Kohlenstoffatom der Alkylenkette substituiert ist, vorzugsweise durch einen C₁-C₄-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, 35 i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl, substituiert ist, wie 2-Methyl-1,5-diaminopentan. 2-Methyl-1,5-diaminopentan ist beispielsweise erhältlich durch Hydrierung des bei der Herstellung von Adipodinitril durch doppelte Hydrocyanierung von Butadien anfallenden Nebenprodukts 40 2-Methylglutarodinitril.

Zusätzlich zu dem Monomeren, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, können weitere Verbindungen, die bekanntermaßen zur Herstellung von Polyamiden als Monomer eingesetzt werden können, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäureamid-

den, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen oder Gemische solcher Monomere, eingesetzt werden.

5

Als solche zusätzliche Verbindungen kommen

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₂ - bis C₁₈ - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, 10 wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam, insbesondere Caprolactam,

Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Salze, wie Alkalosalze, beispielsweise 15 Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid,

20

Monomere oder Oligomere von Estern, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 25 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise 30 Hexamethylendiamin,

mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

35

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

40 mit einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

45

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

5 mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenyldiessigsäure,

Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenyldiamin,

10 mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

15 Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenyldiamin,

mit einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

20 Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenyldiamin,

25 mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenyldiessigsäure,

30 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

35 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

40 mit einer C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

45 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

5 sowie Homopolymere, Copolymeren, Mischungen und Propfungen solcher Monomere oder Oligomere in Betracht.

Als Oligomere können vorteilhaft Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere solcher Monomere oder von Gemischen solcher Monomere eingesetzt werden.

Bevorzugt sind dabei solche zusätzliche Verbindungen, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 und den Aramiden Poly-15 m-phenylen-isophthalamid oder Poly-paraphenylen-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 6,6, führen, wie Caprolactam, Adipinsäure und Hexamethylen diamin.

Lactame können durch Umsetzung eines cyclischen Ketons mit 20 Hydroxylamin zu dem entsprechenden Oxim und anschließende Beckmann-Umlagerung erhalten werden oder aus den entsprechenden Aminonitrilen durch hydrolytische Cyclisierung vor oder während der Polymerisation, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, wie Titandioxid, in an sich bekannter Weise erhalten werden.

25 Die Herstellung von omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbon-säureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäu-reester ist an sich bekannt. Sie können beispielsweise aus den entsprechenden Aminonitrilen vor oder während der Polymerisation erhalten werden.

30 Die Herstellung von Dicarbonsäuren ist an sich bekannt. Sie können beispielsweise aus den entsprechenden Dinitrilen vor oder während der Polymerisation erhalten werden.

35 Die Herstellung von Diaminen kann in an sich bekannter Weise, wie durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile, erfolgen.

Weiterhin kann man die Umsetzung vorteilhaft unter Zusatz an sich bekannter Kettenregler, beispielsweise Monocarbonsäuren, vorzugs-40 weise C_1 - C_{10} -Alkanmonocarbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, vorzugsweise C_5 - C_8 -Cycloalkanmonocarbonsäuren, wie Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexancarbonsäure, vorzugsweise Benzol- und Naphthalinmonocarbonsäuren, wie Benzoesäure, Naphthalin-carbonsäure, beispielsweise Dicarbonsäuren, vorzugsweise 45 C_2 - C_{10} -Alkandicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Decandicarbonsäure, vorzugsweise C_5 - C_8 -Cyclo-alkandicarbonsäuren, wie 1,4-Cyclohexancarbonsäure, vorzugsweise

Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Monoamine, vorzugsweise C₁-C₁₀-Alkanmonoamine, vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkanmonoamine, wie Cyclopentanamin, Cyclohexanamin,

5 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, beispielsweise Benzol- und Naphthalinmonoamin, wie Anilin, Naphthalinamin, beispielsweise Diamine, vorzugsweise C₂-C₁₀-Alkandiamine, wie Hexamethylendiamin, vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkandiamine, wie 1,4-Cyclohexandiamin, vorzugsweise Benzol-, Naphthalin- und Xylylidendiamine, wie o-Xylylidendiamin, m-Xylylidendiamin, p-Xylylidendiamin, oder Gemische solcher an sich bekannter Kettenregler durchgeführt werden. Solche Kettenregler können in an sich bekannter Weise vorzugsweise in Mengen im Bereich von 1 bis 55, besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15 µg/g Polyamid eingesetzt werden.

15 Erfindungsgemäß setzt man eine Mischung ein, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält.

20 Das molare Verhältnis von Monomer, einschließlich etwaig zugegebener zusätzlicher zur Polyamid-Bildung fähiger Verbindungen, zu Wasser sollte vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 betragen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung als Monomer nur 6-Aminocapronitril enthalten und das molare Verhältnis von 6-Aminocapronitril zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 liegen.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung als Monomer nur Adipodinitril und Hexamethylendiamin enthalten und das molare Verhältnis der Mol-Summe aus Adipodinitril und Hexamethylendiamin zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 liegen.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung als Monomer nur 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethylendiamin enthalten und das molare Verhältnis der Summe aus 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethylendiamin zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 liegen.

40 45

Für die erfindungsgemäße Umsetzung der Mischung zu einem Polyamid können dabei das Monomer und das Wasser zusammen oder getrennt der Reaktionsvorrichtung zugeführt werden.

5 Erfindungsgemäß führt man die Herstellung eines Polyamids in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator durch, wobei das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66.131 nach der Mehrpunktmethode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m²/g, vorzugsweise im Bereich 10 von 15 bis 35 m²/g aufweist.

Vorteilhaft sollte das Titandioxid vollständig in der Anatas-Form vorliegen; nach bisherigen Beobachtungen kann das Titandioxid auch in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, vorteilhaft 20-30 Gew.-%, 15 bezogen auf insgesamt eingesetztes Titandioxid, aus Rutil (Rest Anatas) bestehen.

Das Titandioxid kann vorzugsweise in Gestalt von Formkörpern, wie Stränge oder Granulat, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt 20 wird ein Granulat mit einer mittleren Länge von 5 bis 20 mm, insbesondere etwa 10 mm, und einem mittleren Durchmesser von 1 bis 6 mm, insbesondere etwa 4 mm.

Die Schneidhärte ist an sich nicht kritisch und kann im Bereich 25 kleiner Werte, wie von 2 N bis 10 N, mittlerer Werte, wie größer 10 N bis 20 N, oder auch hoher Werte, wie größer 20 N oder größer 25 N, liegen.

Die Katalysatoren können aus handelsüblichen Titandioxid-Pulvern 30 hergestellt werden. Dabei kann ein Teil des Titandioxids durch andere Oxide, wie Wolframoxid ersetzt werden. Im Falle von Wolframoxid kommen vorteilhaft Mengen von bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 15-25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe an Titandioxid und Wolframoxid, in Be- 35 tracht.

Die Konfektionierung der Katalysatoren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH 40 Weinheim, 1997, Seiten 98ff beschrieben sind.

Die Umsetzung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren kann diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden.

45 Im Falle einer kontinuierlichen Verfahrensweise kann die Umsetzung in für die Herstellung von Polyamiden an sich bekannten Reaktoren, wie einem oder mehreren Strömungsrohren, einem oder meh-

reren Rührkesseln oder Kombinationen solcher Vorrichtungen durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Umsetzung gemäß 5 erfindungsgemäßem Verfahren in mindestens einem Strömungsrohr durchgeführt und das als Katalysator verwendete Titandioxid in der Gestalt von Formkörpern in Kombination mit metallischen Füllkörpern eingesetzt werden.

10 Die metallischen Füllkörper sind vorzugsweise aus korrosionsbeständigem Metallen, insbesondere korrosionsbeständigem Stahl aufgebaut. Die Füllkörper können dabei jede geeignete Geometrie haben. Besonders bevorzugt handelt es sich um Rachig-Ringe. Die Rachig-Ringe weisen dabei vorzugsweise einen mittleren Durchmesser 15 im Bereich von 2 bis 6 mm, vorzugsweise von etwa 3 mm auf.

Die Größe der Titandioxid-Formkörper, vorzugsweise des Titandioxid-Granulats, sollte vorteilhaft so gewählt werden, daß zum einen eine mechanische Abtrennung der Formkörper durch Filter und 20 Siebe problemlos möglich ist, zum anderen der durch den Strömungswiderstand hervorgerufene Druckaufbau aufgrund der erhöhten Festkörperflechte im Reaktor technisch kontrollierbar bleibt. Die mittlere Schüttflechte im Strömungsrohr-Reaktor kann durch ein geeignetes Verhältnis von Titandioxid-Formkörper zu metallischem 25 Füllkörper eingestellt werden. Dabei können im Strömungsrohr auch Gemische aus Titandioxid-Formkörpern und metallischen Füllkörpern vorliegen. Vorzugsweise sind die Titandioxid-Formkörper und die metallischen Füllkörper im Strömungsrohr geschichtet. Dabei kann 30 vorteilhaft in Strömungsrichtung auf eine Schicht Titandioxid-Formkörper eine Schicht metallischer Füllkörper folgen. Es kann auch eine abwechselnde Schichtfolge beider Formkörper mit 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Schichten vorliegen.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform kann die 35 Umsetzung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren in mindestens einem Strömungsrohr durchgeführt und das als Katalysator verwendete Titandioxid in der Gestalt von Formkörpern in Kombination mit an das Strömungsrohr befestigten, den Katalysator tragenden Einbauten eingesetzt werden. Solche Katalysator tragende Einbauten können 40 sich über den gesamten Rohrquerschnitt oder nur über Teile des Rohrquerschnitts, wie ein Segment oder einen Kreisring, erstrecken. Die Einbauten können dabei jede geeignete Geometrie haben. Vorteilhaft kommen beispielsweise Netze, Lochbleche oder perforierte Flächengebilde, wie Folien oder Bleche, in Betracht.

Die Einbauten sind vorzugsweise aus korrosionsbeständigem Metall, insbesondere korrosionsbeständigem Stahl aufgebaut.

Die Größe der Titandioxid-Formkörper, vorzugsweise des Titandioxid-Granulats, sollte vorteilhaft so gewählt werden, daß zum einen eine mechanische Abtrennung der Formkörper durch Filter und Siebe problemlos möglich ist, zum anderen der durch den Strömungswiderstand hervorgerufene Druckaufbau aufgrund der erhöhten Festkörperdichte im Reaktor technisch kontrollierbar bleibt. Die mittlere Schüttdichte im Strömungsrohr-Reaktor kann durch ein geeignetes Verhältnis von Titandioxid-Formkörper zu den Katalysator tragenden Einbauten eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, kann in einer oder in mehreren, wie zwei, drei oder vier Stufen erfolgen, die sich in den Verfahrensparametern, wie Druck und Temperatur, unterscheiden können. Zwischen den einzelnen Stufen kann der bei der Reaktion entstehende Ammoniak vorteilhaft abgetrennt werden.

Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator sind an sich bekannt, beispielsweise aus WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224, deren Inhalt hiermit in die vorliegende Beschreibung inkorporiert wird ("incorporation by reference").

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen ist dabei bereits dadurch erzielbar, daß in einer Stufe der in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen Stufen das dort eingesetzte Titandioxid durch ein solches gemäß vorliegender Erfindung ausgetauscht wird. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sollte das gesamte in den Verfahren gemäß WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 als Katalysator eingesetzte Titandioxid durch ein solches gemäß vorliegender Erfindung ausgetauscht werden.

Bei ansonsten gleichen Verfahrensparametern, wie Druck, Temperatur, Stoffströmen, Konzentrationen, Einsatzstoffen, führt das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den Verfahren gemäß

WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 zu einem Polyamid mit reduziertem Titandioxid-Gehalt.

Überraschenderweise zeigt sich dabei, daß die im Stand der Technik behauptete Reduzierung der Katalysatoraktivität bei der BET-Oberfläche des Katalysators gemäß vorliegender Erfindung nicht eintritt, sondern die Katalysatoraktivität in dem erfindungsgemäßen Verfahren gleich hoch ist wie in den in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen Verfahren.

10

Beispiele

Sämtliche Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden in einer mehrstufigen Anlage durchgeführt, wie sie schematisch in WO 99/38908, 15 Fig. 1, dargestellt ist.

Als Reaktor (1) wurde ein Rohr mit einem Leervolumen von 60 Litern und einer Innenlänge von 5 m verwendet.

20 Als Stufe (2) wurde ein 100 l fassender Zentrifugalabscheider eingesetzt.

Als Stufe (3) wurde ein mit Raschig-Ringen (Durchmesser 6 mm, Länge 6 mm) gefülltes Rohr mit einem Leervolumen von 30 Litern 25 und einer Innenlänge von 2,5 m verwendet.

Als Stufe (4) wurde ein Zentrifugalabscheider mit einem Volumen von 264 Litern eingesetzt, aus dem die Polymerschmelze mit Hilfe einer Zahnradpumpe strangförmig ausgefahren wurde (A).

30

Es wurden folgende Verfahrensparameter eingestellt:

Stufe (1):

Massestrom: 20 kg/h

35 6-Aminocapronitril/Wasser: 1:6 mol/mol

Druck: 80 bar

Temperatur: 240°C

Stufe (2):

40 Stand: 15 %

Druck: 30 bar

Temperatur: 250°C

45

Stufe (3)

Wasserzusatz: 10 Gew.-%, bezogen auf Stoffstrom in Stufe (1)

Druck: 45 bar

5 Temperatur: 250°C

Stufe 4

Stand: 25 %

Druck: 1 bar

10 Temperatur: 260°C

Es wurden in Stufe (1) folgende Katalysatoren eingesetzt:

Vergleichsbeispiel 1

15 Stufe (1) wurde vollständig mit einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 50 m²/g, einer Stranglänge im Bereich von 2 bis 14 mm und einer Strangdicke von 4 mm gemäß WO 99/38908, Seite 29, Zeile 28-31, gefüllt.

20 Beispiel 1

Das in Vergleichsbeispiel 1 verwendete Titandioxid-Granulat wurde vor dem Einbau 20 Stunden bei 500°C getempert und wies eine BET-25 Oberfläche von 30 m²/g auf.

Beispiel 2

Stufe (1) wurde in fünf gleichlange Segmente mit einer Länge von 30 jeweils 1 m unterteilt, an deren Eingang sich jeweils ein Sieb aus Edelstahl (1.4571), (Maschenweite 2 mm) befand. Jedes Segment wurde mit dem Katalysator gemäß Beispiel 1 vollständig gefüllt und die Segmente zusammengesetzt, so daß die Stufe (1) gemäß Beispiel 2 die gleiche Geometrie wie Stufe (1) gemäß Beispiel 1 und 35 Vergleichsbeispiel 1 aufwies.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

40	Titandioxid-Gehalt des Polymers [Gew.-ppm ; bestimmt als Titan]				
	Nach 24 h	Nach 48 h	Nach 96 h	Nach 144 h	Nach 240 h
Beispiel 1	3	2	2	1	1
Beispiel 2	2	1	--	--	--
Vgl.-Bsp.1	7	6	5	4	4

45 Tabelle 1

--: Unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ppm

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt 5 gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunktmethode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 10 35 m²/g aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Titandioxid eine BET-15 Oberfläche im Bereich von 15 bis 35 m²/g aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomere eine Nitrilgruppe und als mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe mindestens eine 20 Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäureamidgruppe, Carbonsäuregruppe, Estergruppe und Aminogruppe aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester, 25 Aminonitril oder deren Gemische.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer eine 30 aliphatische Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alpha,omega-Dinitril, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamid, alpha,omega-Nitrilocarbonsäure, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureester, alpha,omega-Aminonitril oder deren Gemische.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, Cyanovaleriansäure-C₁-C₄-alkylester, 6-Aminocapronitril oder deren Gemische.
- 40 7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, 6-Aminocapronitril oder deren Gemische.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 7, wobei man das Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester oder deren Gemische zusammen mit einem Diamin einsetzt, wobei 5 man das molare Verhältnis des genannten Monomers zu dem genannten Diamin im Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9 wählt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man als Diamin eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopen-10 tan, 2-Methyl-1,5-diaminopentan, 1,6-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminoctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan oder deren Gemische einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 38908 A (BASF AG ;FUCHS EBERHARD (DE); HILDEBRANDT VOLKER (DE); MOHRSCHLADT) 5 August 1999 (1999-08-05) cited in the application page 29, line 28 - line 31; claims 1-10	1-9
A	DE 100 33 544 A (BASF AG) 24 January 2002 (2002-01-24) paragraph '0037!; claims 1-13	1-9

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 August 2003

12/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

olde Schepers, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03614

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9938908	A 05-08-1999	DE	19804023 A1	05-08-1999
		AU	2923699 A	16-08-1999
		BG	104648 A	28-02-2001
		BR	9908543 A	05-12-2000
		CA	2319745 A1	05-08-1999
		CN	1295591 T	16-05-2001
		DE	59902183 D1	05-09-2002
		WO	9938908 A1	05-08-1999
		EP	1054919 A1	29-11-2000
		ES	2181401 T3	16-02-2003
		JP	2002501960 T	22-01-2002
		PL	342294 A1	04-06-2001
		SK	11102000 A3	09-04-2001
		TR	200002251 T2	22-01-2001
		TW	502045 B	11-09-2002
		US	6316588 B1	13-11-2001
DE 10033544	A 24-01-2002	DE	10033544 A1	24-01-2002
		AU	8759401 A	05-02-2002
		BR	0112427 A	08-07-2003
		CA	2415653 A1	31-01-2002
		CZ	20030091 A3	18-06-2003
		WO	0208313 A1	31-01-2002
		EP	1299450 A1	09-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03614

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 38908 A (BASF AG ;FUCHS EBERHARD (DE); HILDEBRANDT VOLKER (DE); MOHRSCHLADT) 5. August 1999 (1999-08-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 29, Zeile 28 - Zeile 31; Ansprüche 1-10	1-9
A	DE 100 33 544 A (BASF AG) 24. Januar 2002 (2002-01-24) Absatz '0037!; Ansprüche 1-13	1-9

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. August 2003	12/08/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter olde Scheper, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03614

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9938908	A	05-08-1999		DE 19804023 A1		05-08-1999
				AU 2923699 A		16-08-1999
				BG 104648 A		28-02-2001
				BR 9908543 A		05-12-2000
				CA 2319745 A1		05-08-1999
				CN 1295591 T		16-05-2001
				DE 59902183 D1		05-09-2002
				WO 9938908 A1		05-08-1999
				EP 1054919 A1		29-11-2000
				ES 2181401 T3		16-02-2003
				JP 2002501960 T		22-01-2002
				PL 342294 A1		04-06-2001
				SK 11102000 A3		09-04-2001
				TR 200002251 T2		22-01-2001
				TW 502045 B		11-09-2002
				US 6316588 B1		13-11-2001
DE 10033544	A	24-01-2002		DE 10033544 A1		24-01-2002
				AU 8759401 A		05-02-2002
				BR 0112427 A		08-07-2003
				CA 2415653 A1		31-01-2002
				CZ 20030091 A3		18-06-2003
				WO 0208313 A1		31-01-2002
				EP 1299450 A1		09-04-2003